

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-105582

(43)Date of publication of application : 23.04.1996

(51)Int.Cl. F16L 15/04
 C23C 8/50
 C23C 22/18
 C23C 28/00
 // C10M103/00
 C10N 50:08

(21)Application number : 06-239851

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP
 NIPPON PARKERIZING CO LTD
 OSAKA SHIP BUILDING CO LTD

(22)Date of filing : 04.10.1994

(72)Inventor : TSURU EIJI
 OKA MASAHARU
 NAGAYOSHI HARUYUKI
 NAKAJIMA AKIRA
 HIGUCHI YUKINOBU
 INOUE RYUSUKE
 AKIYAMA TOSHIO
 SAGARA KAZUMI

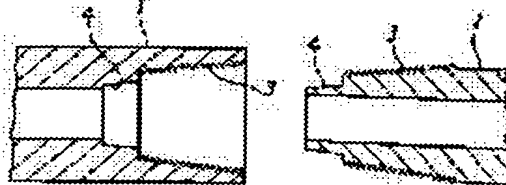
(54) SURFACE TREATMENT METHOD OF STEEL PIPE COUPLING MADE OF HIGH CHROMIUM ALLOY STEEL HAVING EXCELLENT ANTI-GALLING PROPERTY

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the antiseizure property at the time of fastening and loosening, by applying a solid lubricant or the like, as well as providing a nitrided layer, an iron plated layer, and a manganese phosphate system formation treatment covering layer, on a screw and a metal seal which consist of a high Cr alloy steel.

CONSTITUTION: A coupling member 1 and a steel pipe tip coupling 2 are connected through a screw 3 and a metal seal 4 forming the coupling parts respectively. In this case, to the screw 3 and the metal seal 4 which consist of an alloy steel having 10wt.% or more of Cr inclusion amount, a nitrided layer with the thickness 1 to 20 μ m, an iron plated layer with the thickness 0.5 to 15 μ m, and a manganese phosphate system formation treatment covering layer with the thickness 5 to 25 μ m are provided respectively. And a solid lubricant including molybdenum disulfide powder, an epoxyresin, and a like, and consisting of the composition ratio (wt. ratio): 0.5 \leq (the inclusion amount of molybdenum disulfide powder)/

(the inclusion amount of epoxyresin or the like) \leq 3.0 is coated thereover. Furthermore, a heat treatment is applied, and a three-layer coating layer which consists of a solid lubricant coating layer with the thickness 10 to 45 μ m is provided.



BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-105582

(43) 公開日 平成8年(1996)4月23日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
F 1 6 L 15/04		A		
C 2 3 C 8/50				
22/18				
28/00		C		
// C 1 0 M 103/00		Z		

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-239851

(22) 出願日 平成6年(1994)10月4日

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(71) 出願人 000229597

日本パーカライジング株式会社

東京都中央区日本橋1丁目15番1号

(71) 出願人 391021031

株式会社大阪造船所

大阪府大阪市港区福崎3丁目1番201号

(72) 発明者 津留 英司

福岡県北九州市戸畑区飛幡町1番1号 新

日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

(74) 代理人 弁理士 椎名 彊 (外1名)

最終頁に続く

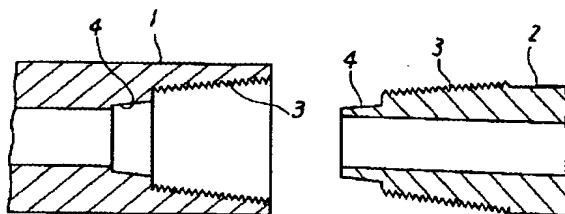
(54) 【発明の名称】 耐ゴーリング性に優れた高C r 合金鋼製鋼管継手の表面処理方法

(57) 【要約】

【目的】 C r 含有量が10%以上の合金鋼からなる油井管ねじ継手の締め緩め時の耐焼付き性を向上させることを目的とする。

【構成】 C r 含有量が10%以上の合金鋼からなる油井管継手に厚さ1~20 μ mの窒化処理層、厚さ0.5~15 μ mの鉄めっき層の下地処理層と厚さ5~25 μ mの磷酸マンガン系化成処理皮膜層、あるいは厚さ5~25 μ mの磷酸マンガン系化成処理皮膜層、さらに二硫化モリブデン粉末とエポキシ樹脂、フラン樹脂、ポリアミドイミド樹脂の中より選定した一種を必須成分として含有し、この中に二硫化モリブデンを特定の組成比で構成される固体潤滑剤を塗布し、加熱処理して厚さ10~45 μ mの固体潤滑皮膜層から成る三層皮膜層を設けることを特徴とする。

【効果】 係る表面処理により鋼管の繰り返し使用回数が増大しても、耐久性に優れ、しかも長期間に亘る使用に対応可能な耐ゴーリング性に極めて優れる高C r 合金生製鋼管継手を得る。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 Cr含有量が10重量%以上の高Cr含有量の合金鋼からなる油井管の継手部分のねじ部およびメタルシール部に、厚さ1 μ m～20 μ mの窒化処理層、厚さ0.5 μ m～15 μ mの鉄めっき層あるいは10%以下のNi、Coの一種または二種を含有する鉄合金めっき層の下地処理層と厚さ5 μ m～25 μ mの磷酸マンガン系化成処理皮膜層、さらに二硫化モリブデン粉末とエポキシ樹脂、フラン樹脂、ポリアミドイミド樹脂の中より選定した一種を必須成分として含有し、

$0.5 \leq \{ (\text{二硫化モリブデン粉末}) \text{の含有量} \} / \{ (\text{エポキシ樹脂、フラン樹脂、ポリアミドイミド樹脂の中より選定した一種}) \text{の含有量} \} \leq 3.0$ (重量比)

の組成比で構成される固体潤滑剤を塗布し、加熱処理を施して、厚さ10 μ m～45 μ mの固体潤滑皮膜層からなる三層皮膜層を設けることを特徴とする耐ゴーリング性に優れた高Cr合金鋼製鋼管継手の表面処理方法。

【請求項2】 Cr含有量が10重量%以上の高Cr含有量の合金鋼からなる油井管の継手部分のねじ部およびメタルシール部に、厚さ1 μ m～20 μ mの窒化処理層、厚さ0.5 μ m～15 μ mの鉄めっき層あるいは10%以下のNi、Coの一種または二種を含有する鉄合金めっき層の下地処理層と厚さ5 μ m～25 μ mの磷酸マンガン系化成処理皮膜層、さらに二硫化モリブデン粉末と該粉末に対して10重量%～50重量%のCu、Zn粉末の一種または二種およびエポキシ樹脂、フラン樹脂、ポリアミドイミド樹脂の中より選定した一種を必須成分として含有し、

$0.5 \leq \{ (\text{二硫化モリブデン粉末とCu、Zn粉末の一種または二種}) \text{の含有量} \} / \{ (\text{エポキシ樹脂、フラン樹脂、ポリアミドイミド樹脂の中より選定した一種}) \text{の含有量} \} \leq 3.0$ (重量比)

の組成比で構成される固体潤滑剤を塗布し、加熱処理を施して、厚さ10 μ m～45 μ mの固体潤滑皮膜層からなる三層皮膜層を設けることを特徴とする耐ゴーリング性に優れた高Cr合金鋼製鋼管継手の表面処理方法。

【請求項3】 請求項1に記載の固体潤滑皮膜層を形成せしめる固体潤滑剤の必須成分である二硫化モリブデン粉末の粒子径がフィッシャー法による測定により0.45 μ m～10 μ mの範囲、また分子量が2,000～10,000の範囲のエポキシ樹脂、分子量が150～250の範囲のフラン樹脂、分子量が10,000～25,000の範囲のポリアミドイミド樹脂の中より選定した一種で構成されることを特徴とする請求項1に記載の方法による耐ゴーリング性に優れた高Cr合金鋼製鋼管継手の表面処理方法。

【請求項4】 請求項2に記載の固体潤滑皮膜層を形成せしめる固体潤滑剤の必須成分である二硫化モリブデン粉末の粒子径がフィッシャー法による測定により0.45 μ m～10 μ mの範囲、CuあるいはZn粉末の粒子

径が0.5 μ m～10 μ mの範囲の一種または二種、また分子量が2,000～10,000の範囲のエポキシ樹脂、分子量が150～250の範囲のフラン樹脂、分子量が10,000～25,000の範囲のポリアミドイミド樹脂の中より選定した一種で構成されることを特徴とする請求項2に記載の方法による耐ゴーリング性に優れた高Cr合金鋼製鋼管継手の表面処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10 【産業上の利用分野】 本発明は、原油または天然ガス採掘に使用される油井管相互を連結する鋼管継手の製造方法に関し、特にCr含有量10%以上の高Cr合金鋼製鋼管継手の表面に耐焼き付き性および耐摩耗性に優れた皮膜を形成する表面処理方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 通常、油井用の鋼管は、カップリングを介して相互に連結されているが、鋼管の端部に形成した雄ねじにカップリングの内面に形成した雌ねじを嵌め合わせ、これらのねじ部を締め付けることにより、気密性および液密着性を維持して複数の鋼管が接続される。すなわち、油井管の先端に形成されたねじ部ならびにその基部に形成されたテーパ部分からなる継手部分と、このねじ部と螺合するねじ部および先端に先細のテーパ部分を形成したカップリング材を回転締め付けにより、メタル-メタルシール部を形成して完全なシール性を維持して接続されている。しかし、メタル-メタルシール部には高面圧が作用するため、継手の締め付け（メークアップ）、締め戻し（ブレイクアウト）時には、該メタルシール部およびねじ部にスクラッチ、ゴーリングなどの焼付きが生じ易い。すなわち、ゴーリングが生じるとシール性が損なわれるため、鋼管の繰返し使用可能な回数が低下する。また、継手部に腐食が発生すると十分なシール性の確保が困難になる。

【0003】 そこで、このようなゴーリング発生軽減が可能な鋼管継手を得るため、従来から種々の提案が行われている。例えば、銅、亜鉛等の電気めっき層を設ける方法（特公平1-12995号公報、特公昭60-57519号公報）、メタル-メタルシール部の表面最大粗さと表面処理皮膜層、特に銅、亜鉛等の電気めっき層の厚さを規定して設ける方法（特開平6-10154号公報）、磷酸マンガン系化成処理皮膜層を形成する方法（特公平5-40034号公報、特開昭60-12138号公報、特開平5-117870号公報）およびメタル-メタルシール部の表面最大厚さを規定してフッ素樹脂粉末を分散混合した合成樹脂皮膜を形成する方法（特開昭61-124792号公報）あるいは二硫化モリブデン粉末を分散混合した合成樹脂皮膜を形成する方法（特開昭61-136087号公報）等が提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】一方、近年耐蝕性を増すために10%以上の高Cr合金鋼、さらにこれにNi, Mo等を添加した高Cr合金鋼製の高耐蝕性油井管が使用されるようになり、前記の各方法に関しては、下記の如き問題が生じている。すなわち、

(1) 高Cr合金鋼製の鋼管継手に電気めっき法による銅、亜鉛めっき層等を設ける方法に関しては、めっき皮膜層の均一被覆性および良好なめっき皮膜の密着性を確保するために、煩雑な処理工程による対策を講じる必要がある。通常、高Cr含有合金鋼からなる鋼管継手にめっき層を施すに際しては、強酸洗によるCr鋼表面の酸化物からなる不動態皮膜の除去、ストライクめっき法等による活性化処理を施し、さらにめっき層とCr鋼の密着性を向上せしめるためにNiめっき層を設け、その上にCuめっきあるいはZnめっき等を行う方法が採用されている。すなわち、煩雑な活性化処理およびめっき工程に鋼管継手が曝されるため、ストライクめっき浴あるいはその他めっき浴から鋼中およびめっき層にH₂が侵入する機会が多く、そのため遅れ破壊が生じる危険性が大きく、また生産性、コスト面からも極めて不利である。さらに、硫化水素等が含有される腐食環境下に長期間曝される条件下において、Cuめっき等の鋼材より電位的に貴な金属がめっき層として設けられる場合には、めっき層欠陥部からの穿孔腐食が、また亜鉛めっき層の場合には、H₂の発生を伴う腐食が進行して鋼中に侵入、遅れ破壊を促進させる可能性が大きい等の問題点を有する。

【0005】(2) 磷酸マンガン系化成処理皮膜層を設ける方法については、10%以上の高Cr合金鋼に対しては、鋼表面に生成されるCr酸化物の影響により、密着性に優れた皮膜を均一に生成せしめることは極めて困難である。従って、Crを含有する鋼管継手に対して、磷酸マンガン系化成処理皮膜層を均一に形成せしめる方法として、該処理に先立って予め鉄めっき層を設ける方法あるいは鋼素地表面に平均粗さ20~60μmの凹凸加工を施す方法が提案されている。これらの方法のうち、10%以上のCrを含有する鋼管継手に対して、鉄めっき層を設けて磷酸マンガン系化成処理を施すことにより、磷酸マンガン系化成処理皮膜層を均一に形成せしめることは可能である。しかしながら、該高Cr合金鋼製の鋼管継手は、磷酸マンガン系化成処理皮膜層が設けられた普通鋼あるいは低合金鋼製の鋼管継手に比較して、材質強度の影響によるものか、あるいは皮膜層の付着強度が不十分なこと起因するためか、その原因は特定出来ないものの、メークアップ、ブレードアウトの繰返し使用に対しても比較的少ない回数で、スクラッチやゴーリングの発生が生じ易い欠点を有するため、殆ど実用化されていない。また、鋼素地に凹凸加工を施して磷酸マンガン系化成処理皮膜層を生成せしめる方法に関しては、Cr含有量数%程度の低Cr合金鋼に対しては

磷酸マンガン系化成処理皮膜層の均一な生成に有効であるものの、Cr含有量10%以上の高Cr合金鋼製鋼管継手に対する該皮膜層の形成は極めて困難である。

【0006】(3) フッ素樹脂粉末あるいは二硫化モリブデン粉末を分散混合した合成樹脂皮膜、所謂固体潤滑皮膜層を鋼管継手に形成する方法に関しては、鋼管継手部のメタル-メタルシール部の表面粗度を規定するとともに、固体潤滑皮膜層の厚さを最大表面粗度以下に設定することにより、これらの相乗効果により潤滑性能の向上が計られている。しかしながら、これらの処理による鋼管継手が長期間腐食環境下に曝された場合、腐食水溶液が固体潤滑皮膜層あるいは欠陥部を通して侵入し、皮膜下の鋼素地の腐食をもたすため、固体潤滑皮膜層の密着性が劣化する。そのため、固体潤滑皮膜層の経時密着性が劣化する傾向が大きい。特に、この傾向は、メークアップ、ブレードアウトの繰返しにより、固体潤滑皮膜層の摩耗、損傷が生じると著しく促進される。また、固体潤滑皮膜層自体が摩耗、損傷するため、長期間に亘る使用に際しては、その潤滑機能を確保しうる寿命が自ら限定される。したがって、該方法による鋼管継手は、固体潤滑皮膜層の経時による剥離あるいは繰返し使用に伴う皮膜層の摩耗、損傷等に起因して耐ゴーリング性が劣化するので、その繰返し使用回数が限定される等の問題点を有する。以上のように、従来法による鋼管継手、特にCr含有量が10%以上の高Cr合金鋼製継手においては、耐ゴーリング性、耐腐食性あるいは生産性の観点から十分に満足するものが得られていない。特に、高Cr合金鋼製の鋼管継手を長期に亘って繰返し使用するのに対して、十分に優れた性能を有する高Cr合金鋼製継手が得られていない。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、従来の10%以上のCrを含有する高Cr合金鋼製鋼管継手の前記した問題点、特に長期間に亘る鋼管継手の繰返し使用に対する継手部皮膜層の摩耗、損傷および腐食に起因する耐ゴーリング性の劣化に関する問題点を解決して、使用寿命の長い耐ゴーリング性、耐腐食性に優れた鋼管継手を提供するものである。而して、本発明の要旨は、10%以上のCrを含有する高Cr合金鋼製鋼管継手部分のピンまたはカップリングの少なくとも一方側、特にカップリング材のねじ部およびメタルシール部に対して、厚さ1μm~20μmの窒化処理層、厚さ0.5μm~15μmの鉄めっき層あるいは10%以下のNi, Coの一種または二種を含有する鉄合金めっき層の下地処理層と厚さ5μm~25μmの磷酸マンガン系化成処理皮膜層、さらに二硫化モリブデン粉末とエポキシ樹脂、フラン樹脂、ポリアミドイミド樹脂の中より選定した一種を必須成分として含有し、

$0.5 \leq \{ (\text{二硫化モリブデン粉末}) \text{の含有量} \} / \{ (\text{エポキシ樹脂、フラン樹脂、ポリアミドイミド樹脂の中よ}$

り選定した一種)の含有量] ≤ 3.0 (重量比)の組成比で構成される固体潤滑剤を塗布し、加熱処理を施して、厚さ $10\mu\text{m} \sim 45\mu\text{m}$ の固体潤滑皮膜層からなる三層皮膜層を形成せしめることを特徴とするものである。

【0008】また、本発明は、高Cr合金鋼製鋼管継手部分のねじ部およびメタルシール部に対して、厚さ $1\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ の窒化処理層、厚さ $0.5\mu\text{m} \sim 15\mu\text{m}$ の鉄めっき層あるいは10%以下のNi, Coの一種または二種を含有する鉄合金めっき層の下地処理層と厚さ $5\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$ の磷酸マンガン系化成処理皮膜層、さらに二硫化モリブデン粉末と該粉末に対して10重量% ~ 50 重量%のCu, Zn粉末の一種または二種およびエポキシ樹脂、フラン樹脂、ポリアミドイミド樹脂の中より選定した一種を必須成分として含有し、

$0.5 \leq \{ (\text{二硫化モリブデン粉末とCu, Zn粉末の一種または二種}) / \{ (\text{エポキシ樹脂、フラン樹脂、ポリアミドイミド樹脂の中より選定した一種}) \}$ の含有量] ≤ 3.0 (重量比)

の組成比で構成される固体潤滑剤を塗布し、加熱処理を施して、厚さ $10\mu\text{m} \sim 45\mu\text{m}$ の固体潤滑皮膜層からなる三層皮膜層を設けることを特徴とする。

【0009】さらに、本発明においては、二硫化モリブデン粉末の粒子径がフィッシャー法による測定により $0.45\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ の範囲、CuあるいはZn粉末の粒子径が $0.5\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ の範囲の一種または二種、また分子量が2,000 $\sim 10,000$ の範囲のエポキシ樹脂、分子量が150 ~ 250 の範囲のフラン樹脂、分子量が10,000 $\sim 25,000$ の範囲のポリアミドイミド樹脂の中より選定した一種で構成されることを特徴とする固体潤滑剤を用いて、固体潤滑皮膜層を形成せしめることを特徴とする。

【0010】以上のように、本発明の方法は、

① 高面圧下で摺動が繰り返される使用条件に対応するため、潤滑性能に優れるとともに、摩擦および損傷が起りにくい固体潤滑皮膜層を鋼管継手に形成せしめる対策を講じた。すなわち、潤滑性能に優れる二硫化モリブデン粉末および靱性と硬度の向上に有効な有機樹脂バインダーを選定し、これらを必須成分として含有せしめた固体潤滑剤の適正組成の検討により、前記性能の確保が可能な固体潤滑皮膜層が得られる方法を見出し、本発明に適用した。さらに、本発明においては、固体潤滑剤に適正量のCu粉末およびZn粉末の一種または二種を含有せしめることにより、固体潤滑皮膜層の高面圧下におけるさらなる耐摩耗性の向上が可能なことを見出し、その適用による対策も併せ講じた。従って、本発明の構成による固体潤滑剤を用いて固体潤滑皮膜層を形成することにより、潤滑性および耐摩耗性、すなわち皮膜強度の向上効果が得られる。

【0011】② また、前記の固体潤滑皮膜層の処理後

および腐食環境下に長期間曝される場合の密着性、所謂経時密着性の向上、さらには高面圧下での繰り返し摺動により固体潤滑皮膜層に摩耗、損傷が生じた場合に対しても、さらなる潤滑寿命の向上を計るため、固体潤滑皮膜層の下層に窒化処理層、鉄めっき層あるいはNi, Coの一種または二種を含有する鉄合金めっき層と磷酸マンガン系化成処理皮膜層を生成せしめる対応策を講じた。すなわち、磷酸マンガン系化成処理皮膜層の均一な生成が困難な10%以上のCrを含有する高Cr合金鋼製鋼管継手に対して、窒化処理層、鉄めっき層あるいは鉄合金めっき層を設けることにより、磷酸マンガン系化成処理皮膜層の均一な生成を可能ならしめ、該皮膜層と固体潤滑皮膜層との相乗効果の活用による性能向上を計った。すなわち、磷酸マンガン系化成処理皮膜層は生成される結晶粒子の間に多くの空隙が生成されるため、固体潤滑皮膜層が空隙に多量にトラップされた状態で付着、形成される。そのため、密着性に優れた固体潤滑皮膜層が形成され、また磷酸マンガン系化成処理皮膜層の塗膜下腐食の抑制効果による経時密着性の向上効果が得られる。さらに、固体潤滑皮膜層が摩耗、損傷後も、磷酸マンガン系化成処理皮膜層と該皮膜層にトラップされた固体潤滑皮膜層との相乗効果による潤滑機能の長期に亘る接続効果が可能となる。

【0012】以上のように、本発明の方法は、10%以上のCrを含有する高Cr合金鋼製鋼管継手に対して、窒化処理層、鉄めっき層あるいは鉄合金めっき層と磷酸マンガン系化成処理皮膜層を設けるとともに、靱性、硬度および潤滑性能に優れた固体潤滑皮膜層を生成せしめることによって、密着性、皮膜強度ならびに潤滑性能に著しく優れ、特に潤滑寿命の長期間に亘る確保が可能な表面処理皮膜層を形成せしめたものである。そのため、本発明の方法による高Cr合金鋼製鋼管継手は、鋼管の長期使用、すなわちメークアップ、ブレイクアウトの繰り返し回数増大に対して、耐焼き付き性、耐摩耗性、耐久性に極めて優れる。すなわち、長期間に亘る繰り返し使用に対して、従来法に比較して焼き付きとムシレの発生を防止し得る耐ゴースリング性に極めて優れた鋼管継手が得られる。

【0013】以下に、本発明の目的を達成する高Cr合金鋼製鋼管継手を製造するための表面処理方法について詳述する。而して、本発明においては、10%以上の高Cr合金鋼からなる鋼管継手に対して、磷酸マンガン系化成処理皮膜層を均一に形成せしめるための下地処理層として、窒化処理層、鉄めっき層あるいはNi, Coの一種または二種を10%以下含有する鉄合金めっき層が設けられるが、その厚さとしては、窒化処理層の厚さは $1\mu\text{m}$ 以上 $\sim 20\mu\text{m}$ 以下、鉄めっき層と鉄合金めっき層の厚さは $0.5\mu\text{m}$ 以上 $\sim 15\mu\text{m}$ 以下とするのが望ましい。すなわち、窒化処理層の厚さが $1\mu\text{m}$ 未満では窒化処理層に欠陥部が多く、密着性の良好な磷酸マンガ

ン系化成処理皮膜層を均一に安定して得るための下地層としての機能を有しない。また、鉄めっき層あるいは鉄合金めっき層の厚さが0.5 μ m未満ではめっき層に欠陥部が多く生成され、また、磷酸マンガン系化成処理浴中で部分的な溶解が生じる等の原因により、均一な密着性に優れる磷酸マンガン系化成処理皮膜層の生成が阻害されるので好ましくない。

【0014】一方、これら下地処理層に関し、窒化処理層の厚さが20 μ mを超える場合には、下地層としての効果が飽和すると共に、むしろ窒化層は硬度が高いため、その厚さが増加し過ぎると高Cr含有合金鋼の材質劣化をもたらすので好ましくない。また、鉄めっき層あるいは鉄合金めっき層の厚さが15 μ mを超える場合には、上記と同様に磷酸マンガン系化成処理皮膜の均一な生成に対する下地被覆層としての効果が飽和するとともに、経済的に不利であり、さらには継手部材を高面圧下で回転締め付けを行ってメタル-メタルシール部を形成せしめる場合に、鉄系下地めっき層にクラックが発生し易くなる等の問題が生じるので好ましくない。従って、本発明においては、窒化層の厚さは1 μ m以上～20 μ m以下の厚さ、好ましくは5 μ m以上～15 μ m以下の厚さに限定され、鉄めっき層あるいは鉄合金めっき層の厚さは0.5 μ m以上～15 μ m以下の厚さ、好ましくは1 μ m以上～5 μ m以下の厚さが適用される。

【0015】また、該下地処理層として使用される鉄系合金めっき層は、鉄に対する合金化元素10重量%以下のFe-Ni、Fe-CoあるいはFe-Ni-Co合金めっきから構成するのが良い。この合金めっき層を下地処理層として用いることにより、鉄めっき層を用いた下地めっき層に比較して均一微細な磷酸マンガン系化成処理皮膜を形成せしめる効果が得られるが、合金化元素が10重量%を超える場合には均一な磷酸マンガン系化成処理皮膜の生成が阻害される場合がある。従って、本発明において鉄系合金めっき層からなる下地処理層としては、Ni、CoあるいはNiとCoの含有組成分が10%以下、特に5%以下のFe-Ni、Fe-Co、Fe-Ni-Co合金めっき層が好適である。

【0016】而して、高Cr合金鋼製の継手部分に磷酸マンガン系化成処理皮膜層を均一に生成せしめるためのこれら下地処理層、すなわち、窒化処理層、鉄めっき層あるいは鉄合金めっき層を設ける方法については、特に限定されるものではない。すなわち、継手部分を脱脂、酸洗あるいは脱脂、ショットブラスト等の表面清浄化および活性化処理を施した後、窒化処理については処理浴組成として、例えば、

(A) NaCN 25%
KCN 10%
NaCNO 25%
KCNO 10%
Na₂CO₃ 20%

K₂CO₃ 10%
(B) NaCNO 10%
KCNO 45%
Na₂CO₃ 10%
K₂CO₃ 35%

のような窒素化合物を含有する溶融塩浴が用いられるとともに、浴温が400～700℃の条件で、目的とする窒化処理層の厚さを得るために鋼管継手のサイズ、処理温度などの適用される条件に対応してそれぞれ選定された処理時間で処理される。

【0017】また、鉄めっきあるいは鉄合金めっきについては処理浴組成として、例えば、硫酸鉄-塩化鉄-塩化アンモン系Feめっき浴、硫酸鉄-塩化ニッケル-硼酸系Fe-Ni合金めっき浴、硫酸鉄-塩化コバルト-硼酸系Fe-Co合金めっき浴、硫酸鉄-塩化ニッケル-塩化コバルト-塩化アンモン系Fe-Ni-Co合金めっき浴等が用いられ、電流密度1～20A/dm²、浴温が室温～60℃の条件下で、目的とするめっき厚を得るために設定した電解時間で電気めっきを行う。また、鉄系合金めっきについては、前述の電気めっき浴に含有されるFe²⁺に対してNi²⁺、Co²⁺添加量と電流密度を選定することにより、めっき組成が調整される。

【0018】次いで、これら下地被覆層が施された鋼管継手に対して、磷酸マンガン系化成処理皮膜層が設けられる。この磷酸マンガン系化成処理皮膜層の形成は、従来かかる鋼管継手の耐ゴリング性の向上のために施されている、既に公知の磷酸マンガン系化成処理方法が適用される。すなわち、下地被覆処理層が設けられた高Cr含有合金鋼製継手は、脱脂、水洗後、または酸洗等の表面清浄化と活性化処理後に直接あるいは前処理工程を行って磷酸マンガン系化成処理が施される。前処理浴としては、例えば、濃度が0.1～3.0g/lの(チタンコロイド-ピロリン酸ソーダ)系浴、(マンガンコロイド-ピロリン酸ソーダ)系浴等が用いられるが、特に規定されるものではない。これに続いて施される磷酸マンガン系化成処理についても、本発明においては特に規定されるものではなく、例えば、第一磷酸マンガン主成分として含有する(Mn²⁺-Ni²⁺-PO₄³⁻-NO₃⁻)系化成処理浴、あるいは(Mn²⁺-Ni²⁺-Fe²⁺-PO₄³⁻-NO₃⁻-F⁻)系化成処理浴等が使用され、温度75～98℃で目標とする皮膜厚さに対応した処理時間で皮膜層が設けられる。

【0019】この磷酸マンガン系化成処理皮膜層の厚さは、本発明の目的に対応するためには、5 μ m以上～25 μ m以下の範囲で適用される。すなわち、磷酸マンガン系化成処理皮膜層の厚さが5 μ m未満では、化成処理皮膜層の均一被覆性が十分でなく、固体潤滑皮膜層に対する十分な密着性向上効果、特に腐食環境に長期間曝された場合の密着性、所謂経時後の密着性向上効果が得られにくく、また、固体潤滑皮膜層が消耗後の潤滑性能が

5 μ m以下の範囲に規制される。また、該潤滑剤を構成する有機樹脂系バインダーは、それぞれエポキシ樹脂が分子量2,000~10,000、フラン樹脂が150~250、ポリアミドイミド樹脂が10,000~25,000に規制される。すなわち、エポキシ樹脂の分子量が2,000未満、フラン樹脂の分子量が150未満、ポリアミドイミド樹脂の分子量が10,000未満では、生成される皮膜に本発明の目的とする韌性と硬度を付与するのが困難であり、またエポキシ樹脂の分子量が10,000、フラン樹脂の分子量が250、ポリアミドイミド樹脂の分子量が25,000をそれぞれ超える場合には、生成される皮膜の韌性と硬度の向上効果が飽和されるとともに、むしろ所定厚さに処理剤を均一に塗布するのが困難であり、また生成される皮膜と磷酸マンガン系化成処理皮膜層との密着性が劣化するので好ましくない。

【００２３】したがって、本発明においては、固体潤滑皮膜層の形成に適用される潤滑剤に使用される有機樹脂系バインダーは、分子量が２，０００～１０，０００以下、好ましくは３，０００～５，０００の範囲のエポキシ樹脂、分子量が１５０～２５０以下、好ましくは１７０～２２０の範囲のフラン樹脂、分子量が１０，０００～２５，０００以下、好ましくは１５，０００～２０，０００の範囲のポリアミドイミド樹脂に規制されるとともに、これら樹脂の中より選定した一種が用いられる。

【0024】而して、本発明の目的とする効果を達成するためには、固体潤滑皮膜層を形成するための固体潤滑剤に関し、前記の二硫化モリブデン粉末と有機樹脂バインダーの組成比が重要であり、本発明においては、該組成比は重量比で、

$$0.5 \leq \{ \text{(二硫化モリブデン粉末)の含有量} \} / \{ \text{(エポキシ樹脂、フラン樹脂あるいはポリアミドイミド樹脂の中より選定した一種)の含有量} \} \leq 3.0 \text{ (重量比)}$$

の範囲に規制される。該組成比が0.5未満の場合には、形成される固体潤滑皮膜層の目的とする潤滑機能の向上効果が得られ難く、また該組成比が3.0を超える場合には、形成された固体潤滑皮膜層の密着性が劣化し、特に皮膜層からの二硫化モリブデン粉末の剥離が著しい等の欠点を生じるので好ましくない。したがって、固体潤滑皮膜層を形成するために使用される処理剤の必須含有成分である二硫化モリブデン粉末と有機樹脂バインダーの含有組成比は、0.5～3.0の範囲、好ましくは0.8～2.0の範囲に規制される。

【0025】また、本発明においては、形成される固体潤滑皮膜層の耐摩耗性をさらに向上させるために、処理剤にCu粉末、Zn粉末の一種または二種が必要に応じて添加される。これら粉末は、粒径が0.5 μm以上～10 μm以下の範囲で使用され、処理剤に含有される二硫化モリブデン粉末に対して10%以上～50%（重量%）以下の範囲で添加される。すなわち、粒径が0.5

μm 未満の粒径のCu粉末あるいはZn粉末が固体潤滑皮膜層に含有されても、皮膜層の耐摩耗性の向上効果が小さく、また使用される粒径が $10\mu\text{m}$ を超える場合には、固体潤滑皮膜層の所定厚さに調整することが困難なため、好ましくない。

【0026】さらに、これら粉末の添加量が二硫化モリブデン粉末に対して、10重量%未満では、目的とする耐摩耗性の向上効果が小さく、また50重量%を超える場合には、生成される固体潤滑皮膜層の潤滑性能および燐酸マンガン系化成処理皮膜層との密着性の劣化をもたらすので好ましくない。したがって、固体潤滑剤にCu粉末あるいはZn粉末が添加、使用される場合には、粒径は $0.5\mu\text{m}$ 以上 $\sim 10\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.8\mu\text{m}$ 以上 $\sim 6.5\mu\text{m}$ 以下の範囲、またその添加量は二硫化モリブデンに対して10重量%以上 ~ 50 重量%以下、好ましくは20重量%以上 ~ 42.5 重量%以下の範囲にそれぞれ規制される。

【0027】而して、以上のように構成された固体潤滑剤は、狙いとする皮膜厚さ、塗布方法等に対応して、溶剤を用いて粘度調整を行って、前記の地下処理と燐酸マンガン系化成処理を施した高Cr含有鋼管継手に塗布される。これら固体潤滑剤の粘度調整方法あるいは処理剤の塗布方法等については、本発明において特に規定されるものではなく、従来から行われている方法により、例えば溶剤としてケトン系溶剤等を用いて粘度調整を行い、スプレー塗布方式等により塗布処理が施される。

【0028】次いで、処理剤が塗布処理された高Cr含有鋼管継手に加熱ベーキング処理を施して、本発明の目的とする固体潤滑皮膜層が形成せしめられる本発明においては、該加熱ベーキング処理の方法あるいは条件については、特に規定されるものではなく、固体潤滑剤に使用される有機樹脂系バインダーの性状に対応して加熱温度は任意に設定されるときに、また加熱方法についても、従来からの公知の方法が採用される。例えば、熱風乾燥、ガスもしくは電気加熱、赤外線法等が用いられ、加熱温度 150°C ～ 300°C 、好ましくは 180°C ～ 270°C の温度範囲で加熱ベーキング処理が施される。なお、加熱処理時間は、鋼管継手のサイズ、形状等に対応して任意に設定すればよく、また加熱処理時間の短縮および固体潤滑剤の塗布後、加熱ベーキング処理の間におけるたれ現象を防止するため、鋼管継手を固体潤滑剤の塗布処理に先立って予め予熱処理を行う等の対策を講じていても良い。

【0029】これらの方法により、高Cr含有鋼からなる鋼管継手に形成される固体潤滑皮膜層の皮膜厚さは $10\mu\text{m}$ 以上 $\sim 45\mu\text{m}$ 以下の範囲に限定される。この皮膜厚さが $10\mu\text{m}$ 未満の場合には、本発明の目的とする潤滑性能向上の効果が少なく、特に鋼管継手のメークアップとブレイクアウトの繰り返し使用回数が減少する等の問題を生じるので好ましくない。一方、該皮膜層の厚

さが $45\mu\text{m}$ を超える場合には、潤滑機能向上効果が飽和するとともに、経済的に不利である。むしろ、固体潤滑皮膜層の密着性が劣化する傾向が増加し、該皮膜層の剥離によるムシレの発生する原因になるので好ましくない。したがって、固体潤滑皮膜層は、本発明の方法においては、その厚さが $10\mu\text{m}$ 以上 $\sim 45\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $15\mu\text{m}$ 以上 $\sim 30\mu\text{m}$ 以下の範囲に限定される。

【0030】而して、前記のように構成された固体潤滑剤を用いて燐酸マンガン系化成処理皮膜層に固体潤滑皮膜層を形成することにより、該固体潤滑皮膜層は燐酸マンガン系化成処理皮膜層との相互作用によって密着性に非常に優れるとともに、皮膜の靱性と硬度、すなわち皮膜強度および潤滑性能に極めて優れる。特に、本発明の目的とする用途に対しては、前記の各固体潤滑剤のうち、二硫化モリブデン粉末-ポリアミドイミド樹脂およびそれにCu粉末あるいはZn粉末を添加した固体潤滑剤を用いて形成される固体潤滑皮膜層が、他の樹脂系に比較してその靱性と硬度に優れ、またCu粉末等の添加効果によってさらに耐摩耗性が向上するため、より優れた効果が得られる。すなわち、形成される固体潤滑皮膜層の強度に特に優れるため、高面圧下での摺動を繰り返し受ける使用条件下での皮膜寿命の向上効果により、長期間に亘るメークアップとブレイクアウトの繰り返し使用に対して極めて有効である。

【0031】以上のように、本発明においては、10重量%以上のCrを含有する高Cr含有鋼製鋼管の継手部分に、窒化処理層、鉄めっき層あるいは鉄合金めっき層からなる地下処理層と燐酸マンガン系化成処理皮膜層およびこれら皮膜層を介して密着性ならびに皮膜強度と潤滑性能に極めて優れる固体潤滑皮膜層からなる三層皮膜層が形成されるため、これら各皮膜層の相乗効果により長期間に亘る使用条件において耐ゴーリング性に極めて優れる鋼管の継手を得ることが出来る。すなわち、本発明の方法による三層皮膜層を有する鋼管継手は、ねじ部あるいはメタル-メタルシール部にコンパウンドグリースを塗布してメークアップ、ブレイクアウトが行われる通常の作業条件下においては勿論のこと、さらにコンパウンドグリースが十分に塗布されていないような条件下、あるいは意識的にコンパウンドグリースを塗布しない使用条件下においても、皮膜の焼き付き、ムシレの発生が起りにくく、耐ゴーリング性に極めて優れる。

【0032】また、本発明の処理は、油井管の連結に用いられる継手部分、すなわち油井管の先端に形成されたねじ部とその基部に形成されたテーパ部分からなるピンおよびこのねじ部と螺合するねじ部と先端に先細のテーパ部分を形成したカップリングの両方に施しても良く、またどちらかの片方、特にカップリングにのみ施しても良い。本発明は特に油井管ねじ継手の皮膜構造について言及したものであり、皮膜と継手形状の組み合わせについ

て特定するものではない。

【0033】

【作用】10%以上のCrを含有するCr含有鋼、さらにこれにNi、Mo等を添加した高Cr含有鋼から製造された鋼管継手に対して、下地処理層として窒化処理層、鉄めっき層あるいは鉄合金めっき層を設けることにより、高Cr含有鋼に、従来その形成が困難とされている磷酸マンガン系化成処理皮膜層の均一な生成を可能ならしめるため、さらにこれら皮膜層を介して密着性が極めて向上すると共に、靱性、硬度および潤滑性能に著しく優れる固体潤滑皮膜層が形成せしめられる。その結果、本発明の方法により、高面圧下での摺動を繰り返す使用条件、すなわちメークアップとブレイクアウトが繰り返される条件下において、皮膜強度と潤滑性能に優れる固体潤滑皮膜層、ならびに磷酸マンガン系化成処理皮膜層との相乗効果によって、鋼管継手部のメタル同士の接触によるシール部およびねじ部の焼き付きの発生防止、特に繰り返し使用回数の増加に対する耐久性に著しく優れる高Cr合金鋼製鋼管継手が得られる。

【0034】

【実施例】表1にそれぞれの組成を示すCr含有量10%以上の高Cr含有合金鋼から製造された鋼管の継手部分、すなわち図1に示すカップリング（継手部材）1とピン2（鋼管先端継手部）について、それぞれの継手部分を構成するねじ部3およびメタル-メタルシール部4に対して、カップリング1のみ、あるいはカップリング1とピン2に本発明の方法による窒化処理、鉄めっきあ*

表 1

	C (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	Cu (%)	Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)	Ti (%)	Al (%)	N (%)
共試鋼A	0.18	0.36	0.44	0.012	0.004	0.02	12.93	0.13	0.01	Trace	0.024	0.027
共試鋼B	0.05	0.33	0.13	0.018	0.002	0.03	16.14	0.08	0.02	0.003	0.124	0.011
共試鋼C	0.02	0.45	0.28	0.008	0.006	0.01	25.18	7.52	2.80	0.05	0.028	0.017

【0036】実施例1

供試鋼Aを用いて作成した内径5.5インチのカップリング1およびこれに対応したサイズのピン2の先端部を溶剤脱脂後、(20%NaCN-15%KCN-17.5%NaCNO-17.5%KCNO-10%Na₂CO₃-20%K₂CO₃)からなる溶融塩浴中で、450℃、30分間の加熱窒化処理を行い、オイルバス中で冷却した。該窒化処理材を溶剤脱脂して、5%H₂SO₄水溶液中で室温、5秒の酸洗、水洗後、0.8g/lの(チタンコロイド-ピロリン酸ソーダ)系前処理浴による室温で2分間の前処理を行ってから、(8.7g/l Mn²⁺-0.2g/l Ni²⁺-0.6g/l Fe²⁺-32.3g/l PO₄³⁻-5.7g/l NO₃⁻-0.6g/l

*あるいは鉄合金めっきによる下地処理層、磷酸マンガン系化成処理皮膜層および固体潤滑皮膜層を設けた鋼管継手を作成し、評価試験に供した。なお、評価試験および性能は、以下の方法により実施した。すなわち、本発明の処理を施した評価材を図2に示すように、カップリング1とピン2を嵌合させた。次いで、締め付け機により、試験条件に応じて所定のトルク値でメークアップし、図2のカップリング1およびピン2のそれぞれのねじ部3、メタル-メタルシール部4に高面圧を付与しつつ摺動させた。かかる後に、締め付け機によりカップリング1およびピン2をメークアップと逆の方向に回転させブレイクアウトした。ブレイクアウトした後に、カップリング1、ピン2のねじ部3およびメタル-メタルシール部4を観察し、表面処理皮膜の剥離状況ならびにゴーリングの発生状況を調査した。調査の結果、皮膜の剥離、ゴーリングが生じていない場合、あるいは軽度の場合には、さらにカップリング1とピン2を嵌合させ、前述の締め付け機により同一の条件でメークアップを行った。以上のように、評価材について皮膜の剥離、ゴーリングが発生するまでメークアップ、ブレイクアウトを繰り返し、最大15回まで調査し、評価を行った。なお、メークアップ、ブレイクアウトに際しては、カップリングに対してピンを1~3rpmの速度で回転させて評価試験を行った。

【0035】

【表1】

F⁻)系浴からなる磷酸マンガン系化成処理浴を用いて、90℃、10分間の処理により磷酸マンガン系化成処理皮膜層を設けた。次いで、平均粒子径2.5μmの二硫化モリブデン粉末と平均分子量4,200のエポキシ樹脂を主要成分として含有するとともに、

{(平均粒子径2.5μmの二硫化モリブデン粉末)の含有量} / {(平均分子量4,200のエポキシ樹脂)の含有量} = 1.3 (重量比)

の組成比で構成される固体潤滑剤を塗布し、180℃で20分間の加熱ベーキング処理を施して、固体潤滑皮膜層を設けた。すなわち、本発明の処理によりカップリング1とピン2のねじ部3ならびにメタルシール部4にそれぞれ窒化処理層6.4μm、磷酸マンガン系化成処理

皮膜層13 μm および固体潤滑皮膜層16.5 μm からなる三層皮膜層を評価材に形成せしめた。カップリング1およびピン2のねじ部3とメタルシール部4にAPI BU15A2 Sect 2相当のコンパウンドグリースを塗布し、シール部4に3,000 kg/cm^2 の面圧を付与しつつ、継手部に対してマークアップ、ブレイクアウトの繰り返しテストを行った。該テストの10回目までは焼き付きとムシレの発生が殆ど生じなかったが、11回目のテストにおいて焼き付きとムシレがかなり生じた。

【0037】比較例1

供試鋼Aを用いて作成した内径5.5インチのカップリング1とピン2の先端部を溶剤脱脂後、グリットプラストを用いて、カップリング1とピン2のねじ部3およびメタルシール部4の表面最大粗さを35 μm に調整した。該処理後、水洗し、0.8 g/l の(チタンコロイド-ピロリン酸ソーダ)系前処理を行い、(8.7 g/l Mn^{2+} -0.2 g/l Ni^{2+} -0.6 g/l Fe^{2+} -3.2.3 g/l PO_4^{3-} -5.7 g/l NO_3^- -0.6 g/l F^-)系浴からなる磷酸マンガン系化成処理浴を用いて90℃、10分間の処理を施して比較例とした。しかしながら、該比較材には殆ど磷酸マンガン系化成処理皮膜層が生成されず、実施例1と同一条件で評価試験を行った結果、繰り返しテスト2回目のテストにおいて焼き付きとムシレが著しく、評価試験を中断した。

【0038】実施例2

供試鋼Cを用いて作成した内径7インチのカップリング1を水系脱脂剤を用いて脱脂を行い、(10% HNO_3 +1% HF)系水溶液により室温、30秒の酸洗、水洗後、(250 g/l $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -42 g/l $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -20 g/l NH_4Cl)系組成の電気めっき浴を用いて電流密度10 A/dm^2 で60秒間の電解処理により、鉄めっき層を設けた。次いで、水洗後直ちに(9.5 g/l Mn^{2+} -0.15 g/l Ni^{2+} -1.0 g/l Fe^{2+} -3.6 g/l PO_4^{3-} -6.1 g/l NO_3^- -0.3 g/l F^-)系浴からなる磷酸マンガン系化成処理浴を用いて、95℃、10分間の処理により磷酸マンガン系化成処理皮膜層を設けた。さらに、平均粒子径2.8 μm の二硫化モリブデン粉末と平均分子量185のフラン樹脂を主要成分として含有するとともに、

{(平均粒子径2.8 μm の二硫化モリブデン粉末)の含有量}/ {(平均分子量185のフラン樹脂)の含有量}=1.8(重量比)

の組成比で構成される固体潤滑剤を塗布し、200℃で30分間の加熱ベーキング処理を施して、固体潤滑皮膜層を設けた。すなわち、本発明の処理によりカップリング1のねじ部3ならびにメタルシール部4にそれぞれ鉄めっき層1.5 μm 、磷酸マンガン系化成処理皮膜層18 μm および固体潤滑皮膜層15 μm からなる三層皮膜層を評価材に形成せしめた。実施例1と同様に、コンパ

ウンドグリースを塗布し、シール部4に4,000 kg/cm^2 の面圧を付与しつつ、継手部に対してマークアップ、ブレイクアウトの繰り返しテストを行った。該テストの11回目まではシール部の焼き付きとムシレは殆ど発生しなかったが、12回目のテストにおいて焼き付きとムシレがかなり生じた。

【0039】比較例2

供試鋼Cを用いて作成した内径7インチのカップリング1を実施例2と同一の前処理を行った後、同一条件で1.5 μm の鉄めっき層と18 μm の磷酸マンガン系化成処理層を設けた。さらに、実施例2と同一組成の固体潤滑剤を塗布し、200℃で30分間の加熱ベーキング処理を施し、実施例2と同一組成で構成される厚さ5 μm の固体潤滑皮膜層を形成せしめて、比較例とした。該比較材を実施例2と同一条件で評価試験を行った結果、繰り返しテスト8回目において焼き付きとムシレの発生が著しく、評価試験を中断した。

【0040】実施例3

供試鋼Bを用いて作成した内径7インチのカップリング1を水系脱脂剤を用いて脱脂を行い、ガラスビーズショット(粒子径#100、圧力5 kgf/cm^2 、60秒)による前処理後、(25% NaCN -10% KCN -25% NaCNO -10% KCNO -20% Na_2CO_3 -10% K_2CO_3)系溶融塩浴中で、570℃、20分間の加熱窒化処理を施し、オイルバス中で冷却した。該窒化処理材を水系脱脂剤による脱脂、10% H_2SO_4 水溶液中での室温、10秒間の酸洗、水洗後、0.5 g/l の(マンガンコロイド-ピロリン酸ソーダ)系前処理浴を用いて室温で20秒間の前処理を行ってから、(8 g/l Mn^{2+} -0.3 g/l Ni^{2+} -0.2 g/l Fe^{2+} -2.9.5 g/l PO_4^{3-} -5.4 g/l NO_3^- -0.3 g/l F^-)系浴からなる磷酸マンガン系化成処理浴を用いて、85℃、13分間の処理により磷酸マンガン系化成処理皮膜層を設けた。次いで、平均粒子径3.0 μm の二硫化モリブデン粉末と平均分子量20,000のポリアミドイミド樹脂を主要成分として含有するとともに、

{(平均粒子径3.0 μm の二硫化モリブデン粉末)の含有量}/ {(平均分子量20,000のポリアミドイミド樹脂)の含有量}=0.8(重量比)

の組成比で構成される固体潤滑剤を塗布し、250℃で30分間の加熱ベーキング処理を施して、固体潤滑皮膜層を設けた。すなわち、本発明の処理によりカップリング1のねじ部3ならびにメタルシール部4にそれぞれ窒化処理層10 μm 、磷酸マンガン系化成処理皮膜層12 μm および固体潤滑皮膜層15 μm からなる三層皮膜層を評価材に形成せしめた。実施例1と同様に、コンパウンドグリースを塗布し、シール部4に4,000 kg/cm^2 の面圧を付与しつつ、継手部に対してマークアップ、ブレイクアウトの繰り返しテストを行った。該テス

トの13回目までは焼き付きとムシレの発生が殆ど生じなかったが、14回目のテストにおいて焼き付きとムシレがかなり生じた。

【0041】比較例3

供試鋼Bを用いて作成した内径7インチのカップリング1に対して、実施例3と同一方法によりねじ部3およびメタルシール部4に窒化処理層10 μ mと磷酸マンガン系化成処理皮膜層12 μ mを設けた。次いで、平均粒子径3.0 μ mの二硫化モリブデン粉末と平均分子量20,000のポリアミドイミド樹脂を主要成分として含有するとともに、

{(平均粒子径3.0 μ mの二硫化モリブデン粉末)の含有量} / {(平均分子量20,000のポリアミドイミド樹脂)の含有量} = 4.0 (重量比)

の組成比で構成される固体潤滑剤を塗布し、200℃で30分間の加熱ベーキング処理を施して、厚さ15 μ mの固体潤滑皮膜層を形成せしめて比較例とした。該比較材に、実施例3と同様にコンパウンドグリースを塗布し、シール部4に4,000kg/cm²の面圧を付与しつつ、継手部に対してマークアップ、ブレイクアウトの繰り返しテストを行った。その結果、固体潤滑皮膜層の剥離が著しく、繰り返しテスト5回目のテストにおいて評価試験を中断した。

【0042】実施例4

供試鋼Bを用いて作成した内径7インチのカップリング1を水系脱脂剤を用いて脱脂を行い、(10% HNO₃ + 1% HF) 系水溶液により室温で45秒の酸洗後、(330g/l FeSO₄ · 7H₂O - 10g/l NiCl₂ · 6H₂O - 10g/l CoCl₂ · 6H₂O - 20g/l NH₄Cl) 系めっき浴中で7.5A/dm² - 130秒間の電解処理により、Fe-1%Ni-1%Co系合金めっき層を設けた。次いで、水洗、10% H₂SO₄ 浴による10秒の酸洗、水洗を行って、直ちに(8g/l Mn²⁺ - 0.3g/l Ni²⁺ - 0.7g/l Fe²⁺ - 2.9.5g/l PO₄³⁻ - 5.4g/l NO₃⁻ - 0.5g/l F⁻) 系浴からなる磷酸マンガン系化成処理浴を用いて、92℃、15分間の処理により磷酸マンガン系化成処理皮膜層を設けた。次いで、平均粒子径3.5 μ mの二硫化モリブデン粉末と平均分子量18,000のポリアミドイミド樹脂を主要成分として含有するとともに、

{(平均粒子径3.5 μ mの二硫化モリブデン粉末)の含有量} / {(平均分子量18,000のポリアミドイミド樹脂)の含有量} = 1.8 (重量比)

の組成比で構成される固体潤滑剤を塗布し、260℃で25分間の加熱ベーキング処理を施して、固体潤滑皮膜層を設けた。すなわち、本発明の処理によりカップリング1のねじ部3ならびにメタルシール部4にそれぞれFe-1%Ni-1%Co系合金めっき層2.5 μ m、磷酸マンガン系化成処理皮膜層17 μ mおよび固体潤滑皮

膜層12 μ mからなる三層皮膜層を評価材に形成せしめた。実施例1と同様に、コンパウンドグリースを塗布し、シール部4に4,000kg/cm²の面圧を付与しつつ、継手部に対してマークアップ、ブレイクアウトの繰り返しテストを行った。該テストの12回目までは焼き付きとムシレの発生を生じなかったが、13回目のテストにおいて焼き付きとムシレがかなり生じた。

【0043】比較例4

供試鋼Bを用いて作成した内径7インチのカップリング1に対して、実施例3と同一方法によりねじ部3およびメタルシール部4にFe-1%Ni-1%Co系合金めっき層2.5 μ mと磷酸マンガン系化成処理皮膜層17 μ mを設けた。次いで、平均粒子径3.5 μ mの二硫化モリブデン粉末と平均分子量18,000のポリアミドイミド樹脂を主要成分として含有するとともに、

{(平均粒子径3.5 μ mの二硫化モリブデン粉末)の含有量} / {(平均分子量18,000のポリアミドイミド樹脂)の含有量} = 0.2 (重量比)

の組成比で構成される固体潤滑剤を塗布し、250℃で30分間の加熱ベーキング処理を施して、厚さ12 μ mの固体潤滑皮膜層を形成せしめて、比較例とした。該比較材に実施例4と同様にコンパウンドグリースを塗布し、シール部4に4,000kg/cm²の面圧を付与しつつ、継手部に対してマークアップ、ブレイクアウトの繰り返しテストを行った。その結果、固体潤滑皮膜層の潤滑性能の向上効果が不十分なため、繰り返しテスト7回目のテストにおいて、焼き付きとムシレの発生が著しく、評価試験を中断した。

【0044】実施例5

供試鋼Aを用いて作成した内径7インチのカップリング1を水系脱脂剤を用いて脱脂、ガラスビーズショット(粒子径#100、圧力5kgf/cm²、90秒)による前処理後、(25% NaCN - 10% KCN - 20% NaCNO - 15% KCNO - 20% Na₂CO₃ - 10% K₂CO₃) 系溶融塩浴中で、580℃、15分間の加熱窒化処理を施し、オイルバス中で冷却した。該窒化処理材を水系脱脂剤による脱脂、10% H₂SO₄ 水溶液中での室温、5秒の酸洗、水洗後、0.5g/lの(チタンコロイドーピロリン酸ソーダ)系前処理浴による室温で2分間の前処理工程を行ってから、(9.0g/l Mn²⁺ - 0.2g/l Ni²⁺ - 0.6g/l Fe²⁺ - 3.5g/l PO₄³⁻ - 5.7g/l NO₃⁻ - 0.6g/l F⁻) 系浴からなる磷酸マンガン系化成処理浴を用いて、90℃、10分間の処理により磷酸マンガン系化成処理皮膜層を設けた。次いで、カップリング1を175℃で15分間予熱加熱を行った後、平均粒子径3.0 μ mの二硫化モリブデン粉末と平均分子量20,000のポリアミドイミド樹脂を主要成分として含有するとともに、

{(平均粒子径3.0 μ mの二硫化モリブデン粉末)の

19

含有量} / {(平均分子量20,000のポリアミドイミド樹脂)の含有量} = 1.0 (重量比)

の組成比で構成される固体潤滑剤を塗布し、240℃で30分間の加熱ベーキング処理を施して、固体潤滑皮膜層を設けた。すなわち、本発明の処理によりカップリング1のねじ部3ならびにメタルシール部4にそれぞれ窒化処理層11.5μm、磷酸マンガン系化成処理皮膜層13.5μmおよび固体潤滑皮膜層18.5μmからなる三層皮膜層を評価材に形成せしめた。該評価材を対象に、カップリング1およびピン2のねじ部3とメタルシール部4にコンパウンドグリースを塗布しない条件下で、シール部4に3,500kg/cm²の面圧を付与しつつ、継手部に対してメークアップ、ブ레이크アウトの繰り返しテストを行った。該テストを10回繰り返し行った結果は、シール部の焼き付き、ムシレの発生が殆ど生じなかったが、11回目のテストにおいて焼き付きとムシレがかなり生じた。

【0045】比較例5

供試鋼Aを用いて作成した内径7インチのカップリング1を水系脱脂剤を用いて脱脂を行い、グリットブラストを用いてカップリング1のねじ部3およびメタルシール部4の表面最大粗さを20μmに調整した。次いで、175℃で15分間予熱加熱を行った後、実施例4と同様の方法により厚さ18.5μmの固体潤滑皮膜層を形成せしめて、比較例とした。該比較材に、実施例4と同様にコンパウンドグリースを塗布することなく、シール部4に3,500kg/cm²の面圧を付与しつつ、継手部に対してメークアップ、ブ레이크アウトの繰り返しテストを行った。その結果、繰り返しテスト4回目に固体潤滑皮膜層の摩耗、損傷に起因する焼き付きとムシレの発生が著しく、評価試験を中断した。

【0046】実施例6

供試鋼Cを用いて作成した内径7インチのカップリング1を水系脱脂剤を用いて脱脂を行い、(10% HNO₃ + 1% HF) 系水溶液により室温、60秒の酸洗後、(300g/l FeSO₄ · 7H₂O - 35g/l NiCl₂ · 6H₂O - 30g/l H₃BO₃) 系組成の電気めっき浴を用いて電流密度15A/dm²で82.5秒間の電解処理により、Ni含有量3.5%のFe-Ni系合金めっき層を設けた。次いで、水洗、3%H₂SO₄浴で室温、3秒の酸洗、水洗後、直ちに(8.7g/l Mn²⁺ - 0.2g/l Ni²⁺ - 0.6g/l Fe²⁺ - 32.3g/l PO₄³⁻ - 5.7g/l NO₃⁻ - 0.5g/l F⁻) 系浴からなる磷酸マンガン系化成処理浴を用いて、95℃、10分間の処理により磷酸マンガン系化成処理皮膜層を生成せしめた。次いで、平均粒子径4.0μmと1.0μmの二硫化モリブデン粉末および平均分子量16,000のポリアミドイミド樹脂を主要成分として含有するとともに、

{ (平均粒子径4.0μmの二硫化モリブデン粉末)

20

の75重量%と(平均粒子径1.0μmの二硫化モリブデン粉末)の25重量%からなる二硫化モリブデン粉末}の含有量} / {(平均分子量16,000のポリアミドイミド樹脂)の含有量} = 1.1 (重量比)

の組成比で構成される固体潤滑剤を塗布し、260℃で25分間の加熱ベーキング処理を施して、固体潤滑皮膜層を設けた。すなわち、本発明の処理によりカップリング1のねじ部3ならびにメタルシール部4にそれぞれFe-Ni系合金めっき層3.0μm、磷酸マンガン系化成処理皮膜層15μmおよび固体潤滑皮膜層16μmからなる三層皮膜層を評価材に形成せしめた。実施例1と同様に、コンパウンドグリースを塗布し、シール部4に4,000kg/cm²の面圧を付与しつつ、継手部に対してメークアップ、ブ레이크アウトの繰り返しテストを行った。該テストの13回目までは焼き付きとムシレの発生を生じなかったが、14回目のテストにおいて焼き付きとムシレがかなり生じた。

【0047】比較例6

供試鋼Cを用いて作成した内径7インチのカップリング1に対して、実施例4と同一方法によりねじ部3およびメタルシール部4にFe-3.5%Ni系合金めっき層3.0μmを設けた。次いで、実施例6と同一の固体潤滑剤を塗布、同一の処理により厚さ16μmの固体潤滑皮膜層を形成せしめて、比較例とした。該比較材を実施例6と同様にコンパウンドグリースを塗布し、シール部4に4,000kg/cm²の面圧を付与しつつ、継手部に対してメークアップ、ブ레이크アウトの繰り返しテストを行った。その結果、繰り返しテスト7回目に固体潤滑皮膜層の摩耗、部分的な剥離に起因する焼き付きとムシレの発生が著しく、評価試験を中断した。

【0048】実施例7

供試鋼Aを用いて作成した内径7インチのカップリング1を水系脱脂剤を用いて脱脂を行い、10% HCl水溶液により50℃で30秒の酸洗を行った後、(15% NaCN - 20% KCN - 15% NaCNO - 10% KCNO - 20% Na₂CO₃ - 10% K₂CO₃) 系溶融塩浴中で、590℃、10分間の加熱窒化処理を施し、オイルバス中で冷却した。該窒化処理材を水系脱脂剤による脱脂、5%H₂SO₄水溶液中での室温、1秒の酸洗、水洗後、直ちに(9.5g/l Mn²⁺ - 0.15g/l Ni²⁺ - 0.4g/l Fe²⁺ - 36g/l PO₄³⁻ - 6.1g/l NO₃⁻ - 0.3g/l F⁻) 系浴からなる磷酸マンガン系化成処理浴を用いて、90℃、20分間の処理により窒化処理層表面に磷酸マンガン系化成処理皮膜層を生成せしめた。次いで、カップリング1を180℃で15分間予熱加熱を行った後、平均粒子径4.3μmの二硫化モリブデン粉末と平均粒子径1.0μmのCu粉末および平均分子量20,000のポリアミドイミド樹脂を主要成分として含有するとともに、

{ (平均粒子径4.3μmの二硫化モリブデン粉末)

の71重量%と(平均粒子径1.0 μ mのCu粉末)の29重量%からなる混合物*)の含有量]/[(平均分子量20,000のポリアミドイミド樹脂)の含有量]=1.0(重量比)

(*二硫化モリブデン粉末に対するCu粉末の添加量; 約41重量%)

の組成比で構成される固体潤滑剤を塗布し、270℃で20分間の加熱処理を施して、固体潤滑皮膜層を設けた。すなわち、本発明の処理によりカップリング1のねじ部3ならびにメタルシール部4にそれぞれ窒化処理層7.5 μ m、磷酸マンガン系化成処理皮膜層16 μ mおよび固体潤滑皮膜層15 μ mからなる三層皮膜層を評価材に形成せしめた。実施例1と同様にコンパウンドグリースを塗布し、シール部4に4,000kg/cm²の面圧を付与しつつ、継手部に対してマークアップ、ブレークアウトの繰り返しテストを行った。該テストを15回繰り返し行った結果は、シール部の焼き付き、ムシレの発生が極めて少なく、非常に良好であった。

【0049】比較例7

供試鋼Aを用いて作成した内径7インチのカップリング1に対して、実施例7と同一方法によりねじ部3とメタルシール部4に窒化処理層7.5 μ mを設けた。次いで、その表面を水系脱脂剤を用いて脱脂、水洗後に、実施例5と同一の固体潤滑剤を塗布、同一の処理により厚さ15 μ mの固体潤滑皮膜層を形成せしめて、比較例とした。該比較材を実施例5と同様にコンパウンドグリースを塗布し、シール部4に4,000kg/cm²の面圧を付与しつつ、継手部に対してマークアップ、ブレークアウトの繰り返しテストを行った。その結果、繰り返しテスト8回目に固体潤滑皮膜層の摩耗、部分的な剥離が著しく、評価試験を中断した。

【0050】実施例8

供試鋼Bを用いて作成した内径7インチのカップリング1を溶剤脱脂剤を用いて脱脂を行い、(10% HNO_3 +1% HF)系水溶液により室温で60秒の酸洗、水洗後、(250g/l $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -42g/l $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -20g/l NH_4Cl)系組成の電気めっき浴を用いて電流密度8A/dm²で50秒間の電解処理により、鉄めっき層を設けた。次いで、水洗後直ちに、(9.5g/l Mn^{2+} -0.15g/l Ni^{2+} -0.4g/l Fe^{2+} -36g/l PO_4^{3-} -6.1g/l NO_3^- -0.3g/l F^-)系浴からなる磷酸マンガン系化成処理浴を用いて、90℃、15分間の処理により窒化処理層表面に磷酸マンガン系化成処理皮膜層を生成せしめた。次いで、カップリング1を180℃で15分間予熱加熱を行った後、平均粒子径4.3 μ mの二硫化モリブデン粉末と平均粒子径2.5 μ mのCu粉末および平均分子量18,000のポリアミドイミド樹脂を主要成分として含有するとともに、

[(平均粒子径4.3 μ mの二硫化モリブデン粉末)

の80重量%と(平均粒子径2.5 μ mのCu粉末)の20重量%からなる混合物*)の含有量]/[(平均分子量18,000のポリアミドイミド樹脂)の含有量]=1.0(重量比)

(*二硫化モリブデン粉末に対するCu粉末の添加量; 約25重量%)

の組成比で構成される固体潤滑剤を塗布し、270℃で20分間の加熱処理を施して、固体潤滑皮膜層を設けた。すなわち、本発明の処理によりカップリング1のねじ部3ならびにメタルシール部4にそれぞれ鉄めっき層1 μ m、磷酸マンガン系化成処理皮膜層20 μ mおよび固体潤滑皮膜層25 μ mからなる三層皮膜層を評価材に形成せしめた。実施例5と同様に、カップリング1およびピン2のねじ部3とメタルシール部4にコンパウンドグリースを塗布しない条件で、シール部4に4,000kg/cm²の面圧を付与しつつ、継手部に対してマークアップ、ブレークアウトの繰り返しテストを行った。該テストを11回繰り返し行った結果は、シール部の焼き付き、ムシレの発生が殆ど生じなかったが、12回目のテストにおいて焼き付きとムシレがかなり生じた。

【0051】比較例8

供試鋼Bを用いて作成した内径7インチのカップリング1に対して、実施例8と同一の方法によりねじ部3とメタルシール部4に鉄めっき層1 μ mを設けた。次いで、実施例7と同一の固体潤滑剤を用いると共に、同一の処理により厚さ25 μ mの固体潤滑皮膜層を形成せしめて、比較例とした。該比較材を実施例7と同様に、コンパウンドグリースを塗布することなく、シール部4に4,000kg/cm²の面圧を付与しつつ、継手部に対してマークアップ、ブレークアウトの繰り返しテストを行った。その結果、繰り返しテスト4回目に固体潤滑皮膜層の摩耗、剥離がかなり生じるとともに、焼き付きとムシレの発生が著しく、評価試験を中断した。

【0052】実施例9

供試鋼Bを用いて作成した内径7インチのカップリング1を溶剤脱脂を行い、(10% HNO_3 +1% HF)系水溶液により室温で60秒の酸洗、水洗後、(330g/l $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -12g/l $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -15g/l H_3BO_3)系めっき浴中で電流密度20A/dm²、40秒間の電解処理により、Fe-1.2%Co系合金めっき層を設けた。次いで、水洗、5% H_2SO_4 浴による10秒の酸洗、水洗を行って、濃度0.3g/lの(マンガンコロイド-ピロリン酸ソーダ)系前処理による室温で1分間の前処理を行い、(9.5g/l Mn^{2+} -0.15g/l Ni^{2+} -0.9g/l Fe^{2+} -36g/l PO_4^{3-} -6.1g/l NO_3^- -1.0g/l F^-)系浴からなる磷酸マンガン系化成処理浴を用いて、90℃、12.5分間の処理により磷酸マンガン系化成処理皮膜層を設けた。さらに、カップリング1を160℃で20分間予熱加熱を行った後、平均粒子径

3. $5\mu\text{m}$ の二硫化モリブデン粉末、平均粒子径 $0.8\mu\text{m}$ のCu粉末、平均粒子径 $5.0\mu\text{m}$ のZn粉末および平均分子量18,000のポリアミドイミド樹脂を主要成分として含有するとともに、

{ (平均粒子径 $3.5\mu\text{m}$ の二硫化モリブデン粉末) の76重量%と (平均粒子径 $0.8\mu\text{m}$ のCu粉末) の12重量%と (平均粒子径 $5.0\mu\text{m}$ のZn粉末) の12重量%からなる混合物* } の含有量 / { (平均分子量18,000のポリアミドイミド樹脂) の含有量 } = 1.2 (重量比)

(*二硫化モリブデン粉末に対するCu, Zn粉末の添加量; Cu粉末約15.8重量%, Zn粉末約15.8重量%)

の組成比で構成される固体潤滑剤を塗布し、 250°C で25分間の加熱処理を施して、固体潤滑皮膜層を設けた。すなわち、本発明の処理によりカップリング1のねじ部3ならびにメタルシール部4にそれぞれFe-1.2%Co系合金層 $2.0\mu\text{m}$ 、磷酸マンガン系化成処理皮膜層 $10\mu\text{m}$ および固体潤滑皮膜層 $21\mu\text{m}$ からなる三層皮膜層を評価材に形成せしめた。実施例1と同様のコンパウンドグリースをピン2のねじ部3とメタルシール部4に塗布し、シール部4に $4,000\text{kg}/\text{cm}^2$ の面圧を付与しつつ、継手部に対してメークアップ、ブ레이크アウトの繰り返しテストを行った。該テストを15回繰り返し行った結果は、シール部の焼き付き、ムシレの発生が極めて少なく、非常に良好であった。

【0053】比較例9

供試鋼Bを用いて作成した内径7インチのカップリング1に対して、実施例6と同一の方法による脱脂、酸洗処理後に、($150\text{g}/\text{l FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 100\text{g}/\text{l CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 20\text{g}/\text{l H}_3\text{BO}_3$) 系めっき浴中で電流密度 $20\text{A}/\text{dm}^2$ 、40秒間の電解処理により、Fe-15%Co系合金めっき層を設けた。次いで、実施例9と同一の方法による磷酸マンガン系化成処理皮膜層および固体潤滑皮膜層の形成処理を実施し、比較例とした。すなわち、上記処理により、比較材のねじ部3とメタルシール部4には、Fe-15%Co系合金めっき層 $20\mu\text{m}$ 、不均一、まばらに生成された磷酸マンガン系化成処理皮膜層および実施例9と同一組成で構成される厚さ $21\mu\text{m}$ の固体潤滑皮膜層が形成された。該比較材を実施例9と同様にコンパウンドグリースを塗布し、シール部4に $4,000\text{kg}/\text{cm}^2$ の面圧を付与しつつ、継手部に対してメークアップ、ブ

ークアウトの繰り返しテストを行った。その結果、繰り返しテスト7回目のテストにおいて、皮膜層の剥離が著しく、評価試験を中断した。以上の通り、本発明の窒化処理層、鉄めっき層あるいは鉄合金めっき層からなる下地被覆層、磷酸マンガン系化成処理皮膜層および固体潤滑皮膜層の三層皮膜層で構成された高Cr合金鋼製の鋼管継手は、皮膜の密着性、皮膜強度ならびに潤滑性能ならびに耐久性に著しく優れる。そのため、メークアップ、ブ레이크アウトの繰り返し回数が増大に対して、皮膜の焼き付きおよびムシレの発生が起こり難く、長期間に亘る使用条件下での耐ゴーリング性に著しく優れることが判かる。

【0054】

【発明の効果】以上のように、本発明の高Cr合金鋼製の鋼管継手は、10%以上のCrを含有する高Cr合金鋼に対して皮膜の生成が困難な磷酸マンガン系化成処理皮膜層の下地窒化処理層、下地鉄めっき層あるいは鉄合金めっき層による均一な生成と必須条件として二硫化モリブデン粉末、あるいはこれにCu, Zn粉末の一種または二種およびエポキシ樹脂、フラン樹脂、ポリアミドイミド樹脂の中より選定した一種の有機樹脂を含有して構成される靱性、硬度ならびに潤滑性能に優れる固体潤滑皮膜層の形成により、三層皮膜層が設けられる。そのため、本発明の方法により、高Cr合金鋼製鋼管継手に設けられた表面処理皮膜層は、各皮膜層の相乗効果により密着性、皮膜強度、潤滑性および耐久性に著しく優れる。従って、本発明の方法による鋼管継手は、高面圧下での摺動が繰り返し受ける使用条件、すなわちメークアップ、ブ레이크アウトが繰り返し行われる条件下において、鋼管継手部のメタル同士の接触によるシール部およびねじ部の焼き付きとムシレの発生防止、特に繰り返し回数の増加に対する耐久性に著しく優れる。すなわち、本発明の方法により、長期間に亘る使用に対応可能な耐ゴーリング性に極めて優れる高Cr合金鋼製鋼管継手が得られる。

【図面の簡単な説明】

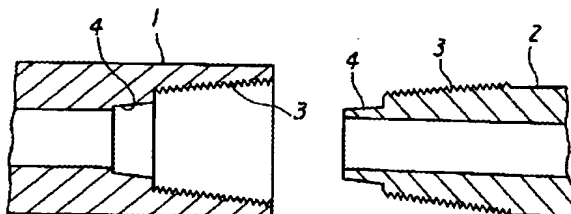
【図1】本発明を適用した継手構成部材を示す図、

【図2】各継手構成部材の組立構成を示す図である。

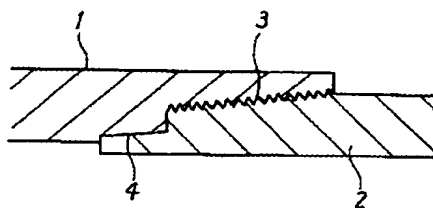
【符号の説明】

- 1 カップリング
- 2 ピン
- 3 ねじ部
- 4 メタル-メタルシール部

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

C 1 0 N 50:08

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 岡 正春

福岡県北九州市戸畑区飛幡町 1 番 1 号 新
日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

(72) 発明者 永吉 治之

福岡県北九州市戸畑区飛幡町 1 番 1 号 新
日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

(72) 発明者 中島 晃

福岡県北九州市戸畑区飛幡町 1 番 1 号 新
日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

(72) 発明者 樋口 征順

福岡県北九州市戸畑区沢見一丁目 7-5-
208

(72) 発明者 井上 隆介

福岡県北九州市小倉北区熊谷 2-28-12

(72) 発明者 秋山 寿雄

栃木県下都賀郡野木町野渡 953

(72) 発明者 相良 和美

茨城県猿島郡境町長井戸 1686-25

BEST AVAILABLE COPY